

【 166 】

氏名 高 橋 貢

学 位 の 種 類 歯 学 博 士

学 位 授 与 番 号 博 甲 第 921 号

学位授与の日付 平成 3 年 3 月 28 日

学位授与の要件 歯学研究科歯学専攻

(学位規則第 5 条第 1 項該当)

学 位 論 文 題 目 N-メタクリロイルアラニン-
2-ハイドロキシエチルメタクリレート水溶液が象牙質と修復用
レジンとの接着性に及ぼす効果

論 文 審 査 委 員 教授 中井宏之 教授 山下 敦 教授 井上 清

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

【緒 言】

歯質と修復用レジンとの接着性の向上が修復物の臨床的性能の改善に及ぼす効果は非常に大きく、ボンディング材と被着面処理の両面で多く研究されてきたが、現時点ではボンディング材だけで十分な接着性が得られるとはいえず、被着面処理がこのための必須の技法となっている。象牙質処理に用いられるものにはクエン酸、クエン酸に金属塩を加えたもの、EDTA、アミノ酸、硝酸やグルタルアルデヒド-2-ハイドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 等の水溶液など多くあるが、接着性や操作性の点で問題を残している。この研究ではアミノ酸誘導体の一つである N-メタクリロイルアラニンと長谷川らの Self Etching Primer や Scotchprep (3 M 社製) において酸との混合系で効果をあげている HEMA の水溶液を被着面処理に用い、さらにアミノ酸誘導体、HEMA、触媒を含むエタノール溶液の試作ボンディング材との組み合わせについても、すぐれた接着性を持つ象牙質ボンディングシステム開発の一環として検討した。

【材料・方法】

1) 接着強さの測定

- i) 被着体：抜去後冷凍保存した牛下顎切歯を用い、歯根を除去、抜髄、唇面を研削後、#600耐水研磨紙により注水下で仕上げ、この面に内径3.8mmのポリエチレン製モールドを固定した。最も安定した結果を得るために、象牙質各部位におけるヌーブ硬さ、接着強さを予め測定し歯の被着面の位置を決定して用いた。
- ii) 被着面処理：10w/w% N-メタクリロイルアラニン (MAL) - 0 ~ 50w/w% 2-ハイドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 水溶液, 0 ~ 16w/w% MAL - 20w/w%

HEMA水溶液を用い60秒間処理後、気銃で乾燥し、市販ボンディング材（クリアフィルニューボンド、クラレ社製）を塗布して市販コンポジットレジン（クリアフィルFⅡ、クラレ社製）を充填した。

iii) 処理時間の及ぼす影響：ii) で良好な接着強さを示した12w/w% MAL-20w/w% HEMA水溶液を用い、0～90秒の間で変化させた。

iv) 試作ボンディング材：N,0-ジメタクリロイルチロシン（DMTY）、N-メタクリロイルフェニルアラニン（MPA）、MALそれぞれをHEMAと種々の割合で混合後、触媒系（過酸化ベンゾイル（BPO）、ベンゼンスルホン酸ナトリウム（BSANa）、N,N-ジ（ β -ヒドロキシエチル）パラトルイジン（DHEPT）をモノマー全質量に対しそれぞれ1.0、1.0、0.4w/w%加え、DMTY、MPA、MALを高濃度にするようモノマーの1.5倍の質量のエタノールに溶解した。被着面を12w/w% MAL-20w/w% HEMA水溶液で60秒間処理後、このボンディング材を塗布、市販コンポジットレジン（前出）を充填した。

v) 接着強さの測定：それぞれの10試料体について37℃蒸留水中に24時間保存後、引っ張り接着強さを万能試験機を用い速度2.0mm/minで測定した。

2) 査型電子顕微鏡（SEM）観察：MAL-HEMA水溶液の組成を変化させて60秒間処理した面、およびこの面に接して重合させたボンディング材の界面を象牙質を6N-HClで脱灰後SEM観察した。

3) 脱灰量の測定：象牙質ブロックをエポキシレジンに包埋し露出面を規定後、前述の各処理液に所定時間浸し、引上げると同時に蒸留水で洗浄、その混合液を被検体とした。Caは原子吸光分光光度計で、Pはマラカイトグリーン色素法で溶出量をそれぞれ5試料について測定した。

【結果・考察】

1) 処理液の濃度の効果：MAL濃度を10w/w%に一定した場合、HEMA20w/w%で市販ボンディング材は象牙質に対して73(S.D.=30、以下同じ) kgf/cm²の最大接着強さを示した。また、HEMAを20w/w%に一定した場合、MAL12w/w%で79(23) kgf/cm²の最大接着強さを示した。

2) 処理時間の効果：12w/w% MAL-20w/w% HEMA水溶液を用いた場合、60秒間で最大接着強さ79(23) kgf/cm²が得られた。

3) 試作ボンディング材の効果：2) の条件で処理した象牙質に対してDMTY：HEMA = 1：9（モル比、以下同じ）で最大接着強さ170(44) kgf/cm²（8個の試料体では象牙質の被着体破壊）、MPA：HEMA = 1：3で85(27) kgf/cm²、MAL：HEMA = 1：2.8で71(33) kgf/cm²が得られた。

4) 被着面のSEM観察：処理液中のMAL濃度の上昇とともに象牙質表面のスミア層が除去され、12w/w%では象牙細管は開口しないが16w/w%では開口した。一方、HEMA濃度を変化させた場合は、濃度上昇とともに脱灰が抑制されるのが観察された。ボンディ

ング材表面の形態はDMTY, MPAボンディング材では多くの象牙細管に対応した突起が観察されたが、接着強さとの間には相関性はなかった。

5) 象牙質脱灰量：12w/w% MAL-20w/w% HEMA処理液による溶出量はCa, 1.8 (0.17) $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$, P1.1 (0.077) $\mu\text{mol}/\text{cm}^2$ であり、溶出量がクエン酸：Ca 6.6 (0.83), P 4.6 (0.71), 10-3 溶液 (Super-Bond C&Bに付属, サンメディカル社製)：Ca 8.0 (0.86), P 5.7 (0.23) に比べ象牙質脱灰量が少ないとされる Scotchprep：Ca 1.4 (0.19), P 0.93 (0.16), EDAT (GLUMAに付属, バイエル社製)：Ca 2.1 (0.56), P 1.3 (0.33) ($\mu\text{mol}/\text{cm}^2$) と同程度の低いレベルであった。

6) 操作の簡略化：試作MAL-HEMA水溶液被着面処理材はエッチング材 (MAL) とプライマー (HEMA) を共存させることによって象牙質脱灰量を小さく保ちながら処理のステップ数を増さずに象牙質とボンディング材との接着強さを向上させることが可能であった。

以上、試作被着面処理材中のMALはカルボキシル基を持ちエッチング材として、HEMAは親水基、疎水基を合わせ持ちプライマーとして働き、両者ともメタクリロイル基を有して重合に関与することができ、処理材として効果を上げたと考えられる。また、この処理材との組み合わせでDMTYボンディング材がすぐれた接着性を示したことから、ボンディング材モノマー分子中へのメタクリロイル基の新たな導入が有効であると考えられる。

論文診査の結果の要旨

本論文はコンポジットレジン修復法において最も重要である象牙質への強固で安定した接着性を得るための歯面処理法について、基礎的な立場から検討したものである。この目的のために、(1)対象牙質接着性を検討するための被着体として、人歯象牙質の代わりに牛歯象牙質を用いることの可能性とその条件、(2)試作アミノ酸誘導体-HEMA水溶液表面処理材の使用条件、(3)上記表面処理材とアミノ酸誘導体-HEMA-触媒のエタノール溶液の試作ボンディング材との併用の可能性が検討された。その結果、得られた最適条件下で使用した場合には象牙質が被着体破壊を示す程の大きな接着強さが得られることがわかった。また、この試作表面処理材はエッチング材としてのアミノ酸誘導体とプライマーとしてのHEMAが共存しているので、被着面処理において操作数を増すことなく接着性の向上がはかれることも大きな利点であった。さらに、試作表面処理材による象牙質からのハイドロキシアパタイトの脱灰量は、現存する各種処理材の中でも最も小さい部類に属することも示された。

本研究は、上記のようにアミノ酸誘導体-HEMA水系表面処理材の基礎的諸性質について系統的に明らかにしたもので、象牙質へのボンディング法に寄与するところが大きく、歯学博士の学位授与に値するものと判断される。